

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

5

PUBLICATION NUMBER : 2003115420
PUBLICATION DATE : 18-04-03

APPLICATION DATE : 02-10-01
APPLICATION NUMBER : 2001306694

APPLICANT : NICHICON CORP;

INVENTOR : MORISHITA TOSHIKAZU;

INT.CL. : H01G 9/055 H01G 9/04

TITLE : ANODE FOIL FOR ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ITS CHEMICALLY FORMING METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anode foil for an aluminum electrolytic capacitor that is high in capacitance and low in leakage current.

SOLUTION: A method of chemically forming the aluminum electrolytic capacitor includes a step of dipping an etched aluminum foil in high-temperature pure water, a step of dipping the aluminum foil in an aqueous solution containing the titanium complex ion of oxalic ion, titanous ion, or the like, and a step of forming a composite oxide film containing titanium and aluminum by anodically oxidizing the aluminum foil in an electrolytic solution. The anode foil for aluminum electrolytic capacitor that is high in capacitance and low in leakage current is obtained by anodically oxidizing the aluminum foil after a hydrated coating film is caused to adsorb the titanium complex ion.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-115420

(P2003-115420A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページコード*(参考)
H 0 1 G 9/055		H 0 1 G 9/04	3 0 1
9/04	3 0 1		3 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-306694(P2001-306694)

(22) 出願日 平成13年10月2日(2001.10.2)

(71) 出願人 000004606

ニチコン株式会社

京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目

仲保利町191番地の4 上原ビル3階

(72) 発明者 森下 利和

京都府京都市中京区御池通烏丸東入一筋目

仲保利町191番地の4 上原ビル3階 ニ

チコン株式会社内

(54) 【発明の名称】 アルミニウム電解コンデンサ用陽極箔およびその化成方法

(57) 【要約】

【課題】 高容量で低漏れ電流のアルミニウム電解コンデンサ用陽極箔を提供する。

【解決手段】 エッチングされたアルミニウム箔を高温純水中に浸漬処理する工程と、シュウ酸チタン酸等のチタン錯イオンを含む水溶液に浸漬する工程と、電解液中で陽極酸化処理しチタンとアルミニウムとを含む複合酸化皮膜を形成する工程とを有することを特徴とし、水和皮膜にチタン錯イオンを吸着させた後、陽極酸化処理することで、高容量で低漏れ電流となるアルミニウム電解コンデンサ用陽極箔が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エッチングされたアルミニウム箔に、チタン錯イオンを付着させた水和皮膜を形成後、陽極酸化処理によりチタンとアルミニウムとを含む複合陽極酸化皮膜を形成したことを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ用陽極箔。

【請求項2】 エッチングされたアルミニウム箔を高温純水中に浸漬処理する工程と、チタン錯イオンを含む水溶液に浸漬する工程と、電解液中で陽極酸化処理しチタンとアルミニウムとを含む複合酸化皮膜を形成する工程とを有することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ用陽極箔の化成方法。

【請求項3】 請求項2記載のチタン錯イオンが、シュウ酸チタン酸イオン、乳酸チタン酸イオン、クエン酸チタン酸イオン、酒石酸チタン酸イオン、サリチル酸チタン酸イオンであることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ用陽極箔の化成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウム電解コンデンサ用陽極箔（以下、陽極箔と称す）およびその化成方法に関するものであり、特に静電容量の高容量化に関するものである。

【0002】

【従来の技術】コンデンサに使用される陽極箔は、エッチングされたアルミニウム箔を高温純水中で水和皮膜処理した後、ホウ酸アンモニウム等のバリアー皮膜生成溶液中で陽極酸化処理する化成方法により得られていた。また、一般的な陽極酸化処理としては、所定の化成電圧まで到達した後、加熱処理や酸浸漬処理などのいわゆるデボラリゼーション処理により、漏れ電流の原因となる酸化皮膜中のボイド、クラックなどを露呈させ、更に修復化成を繰り返すことにより、所望の陽極酸化皮膜を生成させていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】携帯電話やノート型パソコンなどに代表される昨今の電気・電子機器の小型化・軽量化の進行により、アルミニウム電解コンデンサも小型化・高容量化が要求されている。それに伴い陽極箔においてもさらなる高容量化が強く要求されている。しかしながら従来の技術では、市場の要求に対しては不十分であった。すなわち、より高い静電容量を得るためには、陽極酸化皮膜の結晶化度を高めて耐電圧当たりの陽極酸化皮膜の膜厚を薄くしなければならないが、結晶化によるボイドやクラックが増大し、修復化成で修復しきれなかったボイドやクラックが漏れ電流増加を引き起こすという問題があった。このため、上記のようなアルミニウム陽極酸化皮膜を使用する方法では、漏れ電流を増加させることなく、静電容量を増加させることに限界があった。そこで、アルミニウムより誘電率の高い弁金属

をアルミニウム箔表面に形成後、陽極酸化することで複合酸化皮膜を形成し、高容量箔を得る方法が提案されているが、該方法においても漏れ電流が高くなるという問題があった。例えば、特開2000-286164号公報では、チタン-オキシカルボン酸錯体水溶液をアルミニウム箔に付着させた後、焼成することで、アルミニウム箔表面にチタン酸化物皮膜を形成する方法が記載されているが、陽極酸化工程の前に焼成を行うため漏れ電流が高くなる問題があった。本発明は、高容量化を図りながら低漏れ電流となる陽極箔を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明はアルミニウム箔表面に水和皮膜を形成後、該水和皮膜にチタン錯イオンを吸着させた後、陽極酸化を行い、アルミニウムより誘電率の高いチタンとアルミニウムとの複合酸化皮膜を形成することで、高容量化と低漏れ電流となる陽極箔を得ようとするものである。すなわち、エッチングされたアルミニウム箔に、チタン錯イオンを付着させた水和皮膜を形成後、陽極酸化処理によりチタンとアルミニウムとを含む複合陽極酸化皮膜を形成したことを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ用陽極箔である。

【0005】また、エッチングされたアルミニウム箔を高温純水中に浸漬処理する工程と、チタン錯イオンを含む水溶液に浸漬する工程と、電解液中で陽極酸化処理しチタンとアルミニウムとを含む複合酸化皮膜を形成する工程とを有することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ用電極箔の化成方法である。

【0006】そして、上記チタン錯イオンが、シュウ酸チタン酸イオン、乳酸チタン酸イオン、クエン酸チタン酸イオン、酒石酸チタン酸イオン、サリチル酸チタン酸イオンであることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ用陽極箔の化成方法である。

【0007】なお、上記の陽極酸化処理用電解液としてはホウ酸アンモニウムの他、リン酸、アジピン酸、シュウ酸、硫酸、セバシン酸またはそれらのアンモニウム塩の溶液を挙げることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】エッチングされたアルミニウム箔を高温純水中に浸漬処理してベーマイト皮膜を形成し、次にチタン錯イオンを含む水溶液に浸漬してベーマイト皮膜にチタン錯イオンを吸着させた後に、ホウ酸アンモニウム等の電解液中で陽極酸化処理することにより、酸化チタンと酸化アルミニウムの複合酸化皮膜を形成することができるので、誘電率が増加することにより膜厚当たりの静電容量が高い酸化皮膜が得られる。また、陽極酸化処理工程の前に熱処理工程がないので、漏れ電流を悪化させることなく高容量の陽極箔が得られる。

【0009】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明する。面積比30倍にエッチング処理された電解コンデンサ陽極用アルミニウム箔を供試材とし以下の方法にて化成処理を行った。

(実施例) アルミニウムエッチング箔を、液温90℃の純水中で10分間浸漬し、水和皮膜を生成させる。次に水和皮膜を形成したエッチング箔を、0.30mol/Lのシュウ酸チタン酸カリウム水溶液、25～90℃に10分間浸漬し水和皮膜にチタン錯イオンを吸着させた後純水洗浄する。次に比抵抗1000Ω・cm、pH4.5に調整したホウ酸アンモニウム水溶液、85℃中で500Vを印加し、同電圧を60分間保持する。さらに、加熱処理と酸浸漬処理のいわゆるデボラリゼーション処理により、酸化皮膜中のボイド、クラックなどを露呈させ、上記ホウ酸アンモニウム水溶液で修復化成を数回行った。

(従来例) アルミニウムエッチング箔を、液温90℃の純水中で10分間浸漬し、水和皮膜を生成させる。次に比抵抗1000Ω・cm、pH4.5に調整したホウ酸アンモニウム水溶液、85℃中で500Vを印加し、同電圧を60分間保持する。その後、実施例同様デボラリゼーション処理と修復化成を行った。

(比較例) アルミニウムエッチング箔を、液温90℃の0.30mol/Lシュウ酸チタン酸カリウム水溶液中で10分間浸漬し、その後は従来例と同様の化成を行った。

【0010】上記の実施例、従来例、比較例による化成済み陽極アルミニウム箔について、静電容量と400Vでの漏れ電流を測定した結果を表1に示す。

【0011】

【表1】

	液温 (℃)	静電容量 (μF/cm ²)	容量アップ率 (従来例比)	漏れ電流 (μA/cm ²)
実施例1	25	0.673	3.70%	0.78
実施例2	40	0.677	4.31%	0.78
実施例3	50	0.681	4.93%	0.79
実施例4	60	0.687	5.86%	0.79
実施例5	70	0.692	6.63%	0.79
実施例6	80	0.680	4.78%	0.82
実施例7	90	0.664	2.31%	0.86
比較例	----	0.667	2.77%	2.30
従来例	----	0.649	---	0.76

【0012】表1より、比較例は高容量を得られるが漏れ電流が高いという問題があるのに対し、本発明による実施例では、水和皮膜を形成後、チタン錯イオンを吸着させてから陽極酸化したことにより、高容量ながら漏れ電流は従来例と同等であり優れた特性が得られている。なお、シュウ酸チタン酸カリウム水溶液の温度は、検討した全ての温度で従来例より容量アップの効果が見られ

るが、最も好ましい温度範囲は、50～80℃である。

【0013】次に、シュウ酸チタン酸カリウム水溶液の濃度について検討し、表2の結果を得た。シュウ酸チタン酸カリウム水溶液の温度は70℃とし、その他の条件は上記実施例と同様に処理した。

【0014】

【表2】

	濃度 (mol/L)	静電容量 (μF/cm ²)	容量アップ率 (従来例比)	漏れ電流 (μA/cm ²)
実施例8	0.0015	0.656	1.08%	0.78
実施例9	0.0030	0.665	2.47%	0.78
実施例10	0.015	0.679	4.62%	0.78
実施例11	0.030	0.683	5.24%	0.79
実施例12	0.15	0.688	6.01%	0.79
実施例5	0.30	0.692	6.63%	0.79
実施例13	0.50	0.698	7.55%	0.79
実施例14	0.65	0.698	7.55%	0.79
従来例	---	0.649	---	0.76

【0015】表2より、シュウ酸チタン酸カリウム水溶液の濃度が、0.0015mol/Lでは容量アップ効果が少なく、0.65mol/Lでは容量アップ効果が

飽和状態である。よって、シュウ酸チタン酸カリウム水溶液の濃度は、0.0030～0.50mol/Lの範囲が好ましい。

【0016】実施例ではチタン錯イオンとして、シュウ酸チタン酸を用いたが、本発明は実施例に限定されるものではなく、乳酸チタン酸、クエン酸チタン酸、酒石酸チタン酸、サリチル酸チタン酸でも実施例と同等の効果があつた。また、カリウム塩だけでなく、アンモニウム塩、ナトリウム塩であっても、実施例と同等の効果が得られることは言うまでもない。

【0017】

【発明の効果】上記のとおり、本発明による水和皮膜形成後、チタン錯イオンを吸着させた後、陽極酸化する電解コンデンサ用電極箔の化成方法によれば、漏れ電流を増加させることなく高容量の陽極箔を製造することができ、電解コンデンサを小型化、高容量化することができるので、その実用的価値は大なるものである。